

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-113667

(43)公開日 平成5年(1993)5月7日

|                          |      |         |            |              |
|--------------------------|------|---------|------------|--------------|
| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | FI         | 技術表示箇所       |
| G03F 7/039               | 501  |         |            |              |
| 7/004                    | 503  |         |            |              |
| 7/029                    |      |         |            |              |
| H01L 21/027              |      | 7352-4M | H01L 21/30 | 301 R        |
|                          |      |         | 審査請求 未請求   | 請求項の数2(全11頁) |

(21)出願番号 特願平3-275149

(22)出願日 平成3年(1991)10月23日

(71)出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72)発明者 久保田 繁

兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三

菱電機株式会社材料デバイス研究所内

(72)発明者 熊田 輝彦

兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三

菱電機株式会社材料デバイス研究所内

(72)発明者 田中 祥子

兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三

菱電機株式会社材料デバイス研究所内

(74)代理人 弁理士 高田 守 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 パターン形成材料

(57)【要約】

【目的】 本発明は、高精度の微細パターンを形成するために使用されるパターン形成用材料を提供するものである。

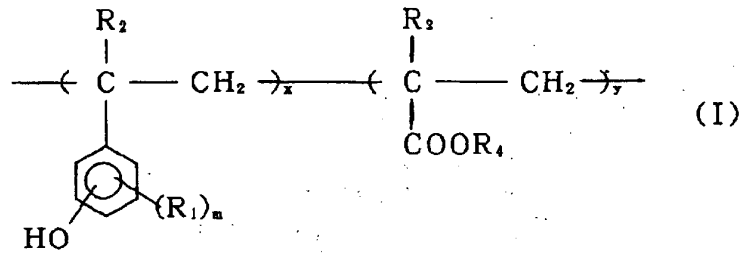
【構成】 第1の発明は、化1で示される高分子化合物(a)と、放射線の照射を受けて酸または塩基を発生する化合物(b)とからなり、又第2の発明は、酸または塩基により分解してアルカリ可溶性になる化合物(c)を更に加えてなるパターン形成用材料である。

【効果】 パターン形成時の露光部及び未露光部の溶解性の差を顕著にすることを可能とし、パターン微細化を高精度化し得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化1で示される高分子化合物(a)と、\*

\*【化1】



(式中、R<sub>1</sub>はメチル基、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は水素またはメチル基、R<sub>4</sub>は3級アルコール残基またはアリル基を示し、mは0、1、2のいずれかであり、xは0.6~0.9の正数、yは0.4~0.1の正数でx+y=1の関係を満たす。)

放射線の照射を受けて酸または塩基を発生する化合物(b)と、からなるパターン形成用材料。

【請求項2】 化1で示される高分子化合物(a)と、放射線の照射を受けて酸または塩基を発生する化合物(b)と、酸または塩基により分解してアルカリ可溶性になる化合物(c)と、からなるパターン形成用材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高精度の微細パターンを形成するために使用されるパターン形成用材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体素子等の微細加工のためのパターンニングは、一般に写真製版法により行われている。この際には放射線等の活性光線に感光するレジストが利用され、従来このような材料として、放射線の照射を受け分解する材料や、あるいは放射線の照射を受け硬化する化合物がレジストとして使用されてきた。しかしながら、これらの化合物は逐次型の反応だけが起り、照射されるエネルギーで反応するためその効率は極めて低く、大幅な感度向上は望めない。

【0003】近年、このような問題点を解決するため、化学増幅機構の考えに基づくレジストが検討されている。これは、光の照射を受けて発生する酸を触媒として、反応を光以外に熱的に促進させる手法である。この手法では、光の照射量は触媒量の酸を発生させるだけで済むため極めて高感度化が達成できる。

【0004】一方、レジスト材料に要求される特性は、

近年のパターン微細化向上に伴ってますます高度になり、単一の高分子化合物でレジストを構成するだけでは全ての特性を満たすことが著しく困難になっている。そのため、各特性を分担するためいくつかの材料を併用する多元系レジストの考えが提案された。これら二つの考えを考慮したレジストとして、例えば、Polymer Engineering Science 26巻 1101頁(1986)に記載されているノボラック樹脂、メラミン樹脂、酸発生剤からなるレジストや、特開平1-10640に記載されているノボラック樹脂、アセタール化合物、酸発生剤からなるレジストなどが提案されている。

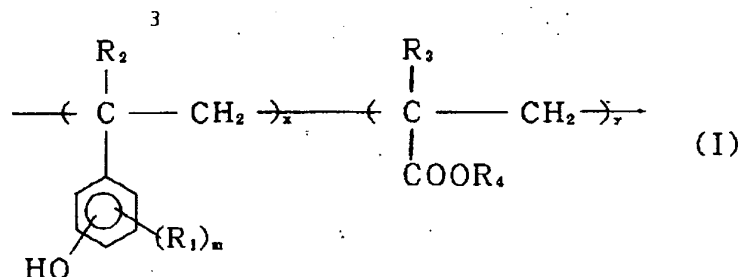
【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前者ではネガ型の感光性を有しており、現像液による膨潤等が発生し、解像度の向上が望めない。一方後者の場合はポジ型のため上記の膨潤は避けられるが、未露光部がある程度溶解するため、現像時の膜べりが発生し、解像度の低下、パターン精度低下等の問題がある。本発明は上記のような従来技術の問題点を解決するためになされたもので、放射線に対する高い感度と露光された部分だけが忠実に現像液に溶解し、しかも、未露光部の現像液への溶解が起こらないポジ型パターン形成材料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の発明は、化2で示される高分子化合物(a)と、

【化2】



(式中、 $\text{R}_1$  はメチル基、 $\text{R}_2$  および  $\text{R}_3$  は水素またはメチル基、 $\text{R}_4$  は3級アルコール残基またはアシル基を示し、 $m$  は0, 1, 2のいずれかであり、 $x$  は0.6~0.9の正数、 $y$  は0.4~0.1の正数で  $x+y=1$  の関係を満たす。)

放射線の照射を受けて酸または塩基を発生する化合物

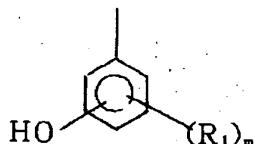
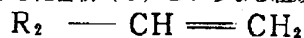
(b) とからなる組成のパターン形成材料である。

【0007】又第2の発明は、上記化2で示される高分子化合物(a)と、放射線の照射を受けて酸または塩基を発生する化合物(b)と、酸または塩基により分解してアルカリ可溶性になる化合物(c)とからなる組成の\*

\*パターン形成材料である。

【0008】本発明において用いられる、上記の高分子化合物(a)は、下記化3で示されるビニルフェノール系化合物と、下記化4で示されるアクリル系化合物とから合成することができる。

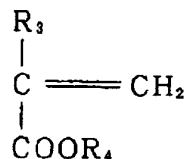
【化3】



(2)

(式中、 $\text{R}_1$  はメチル基、 $\text{R}_2$  は水素またはメチル基、 $m$  は0, 1, 2のいずれかでである。)

【化4】



(3)

(式中、 $\text{R}_3$  は水素またはメチル基、 $\text{R}_4$  は3級アルコール残基またはアシル基を示す。)

【0009】これらの化合物はラジカル重合、イオン重合などで合成することができる。共重合体の組成としては、ビニルフェノール系化合物(2)を0.6~0.9モルと、アクリル系化合物(3)を0.4~0.1モルとの範囲内で混合し、合計1モルになる組成比で反応させることが好ましい。上記ビニルフェノール系化合物(2)を0.6モル以下〔アクリル系化合物(3)は0.4モル以上となる〕の場合には、レジストにしたときのドライエッチング耐性が劣り、さらには基板との接着性の低下が起こり現像時の微小パターンの流れが起こり易くなる。

【0010】特に、ビニルフェノール系化合物(2)に存在する水酸基の存在は、レジストとした際に、基材と

の接着性を高める効果を与えるため、水酸基の存在は重要である。また、ビニルフェノール系化合物(2)を0.9モル以上〔アクリル系化合物(3)は0.1モル以下となる〕の場合にはレジストにしたとき、露光時と未露光時での溶解差がとれなく現像時の膜減りの原因となる。

【0011】上記合成高分子の平均分子量は、実用的見地から約2000~50000が望ましい。分子量が2000以下の場合には、均一な塗膜性が得られず、また、50000以上の場合には現像時の露光部の溶解性が低下し、現像残渣の発生を招く場合がある。アクリル系化合物(3)において、式中の $\text{R}_4$ は3級アルコール残基およびアシル基であれば何でも良いが、例えば、t-

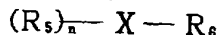
ブチル基、*t*-アミル基、*t*-(トリエチル)メチル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基、2-シクロヘキセン基等を挙げることができる。

【0012】次に本発明で用いる放射線の照射を受けて酸を発生する化合物(b)としては、例えばトリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネイト、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルシネイト、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェイト、トリフェニルスルホニウムトリフルオロスルホネイト、

【0013】4-チオフェノキシジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4-チオフェノキシジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネイト、4-チオフェノキシジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルシネイト、4-チオフェノキシジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェイト、4-チオフェノキシジフェニルスルホニウムトリフルオロスルホネイト、

【0014】4-*tert*-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4-*tert*-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロスルホネイト、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネイト、ジフェニルヨウドニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロアンチモネイト、ジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロアルシネイト、ジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロホスフェイト、ジフェニルヨウドニウムトリフルオロスルホネイト、

【0015】3, 3'-ジニトロジフェニルヨウドニウムトリフルオロスルホネイト、4, 4'-ジメチルジフェニルヨウドニウムテトラフルオロボレート、4, 4'-ジメチルジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロアンチモネイト、4, 4'-ジメチルジフェニルヨウドニウムトリフルオロスルホネイト、4, 4'-ジ*tert*-ブチルジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロアンチモネイト、4, 4'-ジ*tert*-ブチルジフェニルヨウドニウムヘキサフルオロホスフェイト、4, 4'-ジ*tert*-ブチル\*



(式中、 $R_s$  は  $n$  価のアルキル基、アリール基を示し、 $R_s$  は *t*-ブチル基、*t*-アミル基、1, 1, 1-(トリエチル)メチル基、フェニル基、ベンジル基、 $\alpha$ メチルベンジル基、 $\alpha, \alpha'$ ジメチルベンジル基等を示し、 $n$  は 1~4 の整数を示し、X は -COO-, -SO<sub>3</sub>- のいずれかを示す。)

または、化6で示されるカルボネート化合物、

\*ルジフェニルヨウドニウムトリフルオロスルホネイトなどのオニウム塩や、

【0016】2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)トリアジン、2-アリル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)トリアジン、 $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリプロモメチルフェニルスルホン、 $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -ヘキサクロキシリレン、2, 2-ビス(3, 5-ジプロム-4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジプロム-4-ヒドロキシフェニル)エタンなどのハロゲン含有化合物や、

【0017】(2-ニトロベンジルトシレート、2, 6-ジニトロベンジルトシレート、2, 4-ジニトロベンジルトシレート、メチルスルホン酸2-ニトロベンジルエステル、酢酸2-ニトロベンジルエステル、*p*-ニトロベンジル-9, 10-ジメトキシアントラセン-2-スルホネイトなどのスルホン酸エステルなどを挙げることができる。

【0018】また、放射線の照射を受けて塩基を発生する化合物(b)としては、例えば、1, 1, 1-トリフェニルメタノール、1, 1, 1-トリ(メトキシフェニル)メタノール、1, 1, 1-トリ(メチルフェニル)メタノール、1, 1, 1-トリ(ニトロフェニル)メタノール、1, 1, 1-トリフェニルシアノメタン、1, 1, 1-トリ(メトキシフェニル)シアノメタン、1, 1, 1-トリ(メチルフェニル)シアノメタン、

【0019】2-ニトロベンジルN-シクロヘキシカルバメート、2-ニトロベンジルN-フェニルカルバメート、2-ニトロベンジルN-アルキルカルバメート、2, 6-ジニトロベンジルN-フェニルカルバメート、2, 6-ジニトロベンジルN-アルキルカルバメート、などを挙げることができる。

【0020】次に本発明で用いられる酸または塩基により分解してアルカリ可溶性になる化合物(c)としては、化5で示されるエステル化合物、

【化5】

(4)

【化6】



(式中、 $R_7$  はn価のアリール基を示し、 $R_8$  はt-ブチル基、t-アミル基、

1, 1, 1-(トリエチル)メチル基、フェニル基、ベンジル基、 $\alpha$ メチルベンジル基、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ジメチルベンジル基等を示し、nは1~4の整数を示す。)

または、化7で示されるオキシムエステル化合物等を選択し得る。

\*



(式中、 $R_9$  はn価のアルキル基またはアリール基を示し、 $R_{10}$  はアルキレン基を示し、nは1~4の整数を示す。)

【0021】上記化7で示されるエステル化合物は、酸クロライドと対応するアルコールとの反応により容易に合成することができる。酸クロライドの例としては、例えば、イソフタル酸ジクロライド、テレフタル酸ジクロライド、ベンゼントリカルボキシリク酸クロライド、ベンゾフェノンジカルボン酸クロライド、ジフェニルエーテルジカルボン酸クロライド、ポリフェニルメタンジカルボン酸クロライド、ナフタレンジカルボン酸クロライド、ベンゼンジスルホン酸クロライド、ベンゼントリスルホン酸クロライド、ジフェニルエーテルジスルホン酸クロライド、ポリフェニルメタンジスルホン酸クロライド、ヘキサメチレンジカルボン酸クロライド、シクロヘキシルジカルボン酸クロライド、ブタンテトラカルボン酸クロライドなどをあげることができる。

【0022】また、化6で示されるカルボネート化合物は、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノール、カテコール、フロログリシノール、ピロガロールなどのフェノール化合物とジ-ブチルジカルボネートとを反応することで容易に合成することができる。

【0023】さらに、化7で示されるオキシムエステル化合物は、上述した酸クロライドとアセトオキシム、シクロヘキサンオキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム等のオキシム類とを反応することにより合成することができる。

【0024】第1の発明においては、上述の成分中、化合物(a) 99.5~80%、及び化合物(b) 0.05~20%の割合の範囲内で選択するのが適当である。化合物(b)の成分が0.05%以下の場合には、良好なパターンを形成することができず、20%を超えた場合には現像時の残渣が発生したり、相溶性が得られなくなる。

【0025】また、第2の発明においては、前記3種の成分を化合物(a) 90~40%、化合物(b) 0.05~20%、及び化合物(c) 10~60%の割合の範囲内で選択するのが適当である。化合物(a)が90%以上の時は化合物(c)が少なくなるため露光によるパターンニングが困難となり、40%以下になるとアルカリ可溶性の高分子化合物の含有率が少なくなるためドライエ

ッチング耐性の低下を招く。また、化合物(b)が0.05%以下の場合には、良好なパターンを形成することができず、20%を超えた場合には現像時の残渣が発生したり、3成分の相溶性が得られなくなる。

【0026】本発明のパターン形成材料は溶液として調製し、それをスピンコーターなどを使用して塗布して使用するが、そのときに用いる溶媒は、前記3成分と反応しないものであれば概ね例外なしに使用することができる。例えば、セロソルブアセテート、ジメチルグリム、ジメチルジグリム、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルイソブチルケトン、酢酸イソアミル、ジオキサンなどが一般的である。

【0027】実際のパターン形成にあたっては、上述した本発明のパターン形成材料を含んだ溶液を、シリコンウエハなどの基板に塗布し、溶媒除去のための加熱を行った後、所定のパターンを有するマスクを通して放射線を照射し(電子線の場合には描画)、ついで60~150℃の加熱を行い、続いて現像を行う。現像液としては、アンモニア、トリエチルアミン、ジメチルエタノール、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、などの水溶液を用いることができる。

【0028】本発明のパターン形成材料は、上述したように2成分または3成分で構成されるが、基板と本発明の材料との密着性を向上させるための密着性向上剤(例えば、アミノシラザン、アミノアルコキシシラン、アルキルアルコキシシラン、金属キレートなど)や、その他必要に応じて目的にあった化合物を添加することができる。本発明のパターン形成材料は、半導体素子、プリント配線板、など微細なパターンニングを必要とする微細加工用レジストとして使用できる。

【0029】

【作用】第1の発明においては、放射線の照射時、その露光部で酸または塩基が発生し、発生した酸または塩基により高分子化合物(a)のアルキルエステル基が分解してカルボン酸を生成することになり、組成物の露光部の溶解性が大幅に向上する。一方、未露光部では、高分

子化合物(a)は、その高分子化合物のアルカリ可溶性基の一部がアルキルエステル基で保護されているため、すべてが分解した高分子化合物よりも溶解性が低い。そのため、露光部と未露光部での溶解度差を大幅に向上させることができ、高解像度のパターン形成が可能となる。

【0030】又、第2の発明においては、放射線を照射することにより、その露光部で酸または塩基が発生し、その酸または塩基により分解してアルカリ可溶性になる化合物(c)が、発生した酸または塩基によりアルカリ可溶性になると同時に、高分子化合物(a)のアルキルエステル基が分解してカルボン酸を生成することになり、組成物の露光部の溶解性が大幅に向上する。一方、未露光部では、高分子化合物(a)は、化合物(c)の存在とアルカリ可溶性基の一部がアルキルエステル基で保護されているため、そのアルキルエステル基すべてが分解した高分子化合物よりも溶解性が極度に低い。そのため、露光部と未露光部での溶解度差を大幅に向上させることができ、同様に高解像度のパターン形成が可能となる。

【0031】

【実施例】以下本発明を具体的な例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0032】実施例1

高分子化合物(a: PVMB-20)の合成

p-ビニルフェノール24.2g(0.2モル)と、t-ブチルメタクリレート89.6g(0.8モル)と、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)3.5gとをトルエン300mLに溶解し、窒素気流下で均一に攪拌する。ついで、

80℃に昇温し、16時間加熱反応を行った。反応後、2Lのメタノール中に反応物を投入し、白色の沈澱物を得た。十分メタノールで洗浄した後、減圧乾燥させた。赤外吸収スペクトル測定により、3350cm<sup>-1</sup>付近の水酸基、1720cm<sup>-1</sup>付近のエステル結合等の吸収を確認した。

【0033】レジスト液の調整

上記で合成した高分子化合物9.5gと、ジフェニールヨードニウムテトラフルオロボレート0.5gとをシクロヘキサノン30gに溶解し、0.2ミクロンのフィルターを用いて濾過してレジスト溶液を作製した。このレジスト溶液をシリコンウエハー上に塗布し、80℃10分間オーブン中でプレキュアーし0.9ミクロンのフィルムを得た。このウエハーを室温下に冷却し、マスクを通して250nmのDeepUV光を照射した。照射後、110℃のホットプレートで2分間加熱を行い、室温にもどしてから、2%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に2分間浸漬し現像を行った。この一連の操作で、0.35ミクロンのラインアンドスペースを有する良好なパターンが得られた。

【0034】実施例2~9

次表1に示す化合物(a)及び(b)の組合せにより、実施例1と同様にしてレジスト液を調製した。そして、実施例1と同様の操作により、1.0から0.85ミクロンのフィルムを作製し、同様のパターンの形成を行った。パターンの評価を行ったところ、表2に示したように、高感度であり、即ち0.35~0.4ミクロンの形状の良好なパターンが得られた。

【0035】

【表1】

| 実施例 | 高分子化合物 (a) |      | 化合物 (b) |      |
|-----|------------|------|---------|------|
| 2   | PVMB-10    | 9.5g | DITFB   | 0.5g |
| 3   | PVMB-25    | 9.5g | "       | 0.5g |
| 4   | PVMB-30    | 9.5g | "       | 0.5g |
| 5   | "          | 9.0g | "       | 1.0g |
| 6   | "          | 9.8g | "       | 0.2g |
| 7   | PVMB-35    | 9.5g | "       | 0.5g |
| 8   | PVMA-25    | 9.5g | "       | 0.5g |
| 9   | MVMB-20    | 9.5g | "       | 0.5g |

PVMB-10 : p-ビニルフェノール0.9モルとt-ブチルメタクリレート0.1モルとの共重合体

PVMB-25 : p-ビニルフェノール0.75モルとt-ブチルメタクリレート0.25モルとの共重合体

PVMB-30 : p-ビニルフェノール0.7モルとt-ブチルメタクリレート0.3モルとの共重合体

PVMB-35 : p-ビニルフェノール0.65モルとt-ブチルメタクリレート0.35モルとの共重合体

PVMA-25 : p-ビニルフェノール0.75モルとt-アミルメタクリレート0.25モルとの共重合体

MVMB-20 : p-ビニル $\alpha$ -メチルフェノール0.8モルとt-ブチルメタクリレート0.2モルとの共重合体

TPSFA: トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート

DITFB: ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート

【0036】

\* \* 【表2】

| 実施例 | 感 度                   | 解像度          |
|-----|-----------------------|--------------|
| 2   | 8 mJ/cm <sup>2</sup>  | 0.40 $\mu$ m |
| 3   | 7 mJ/cm <sup>2</sup>  | 0.35 $\mu$ m |
| 4   | 5 mJ/cm <sup>2</sup>  | 0.35 $\mu$ m |
| 5   | 3 mJ/cm <sup>2</sup>  | 0.35 $\mu$ m |
| 6   | 10 mJ/cm <sup>2</sup> | 0.35 $\mu$ m |
| 7   | 6 mJ/cm <sup>2</sup>  | 0.40 $\mu$ m |
| 8   | 5 mJ/cm <sup>2</sup>  | 0.35 $\mu$ m |
| 9   | 6 mJ/cm <sup>2</sup>  | 0.35 $\mu$ m |

【0037】実施例10

エステル化合物の合成

t-ブチルアルコール1モルと、ピリジン0.2モルを混合し攪拌する。次いで、テレフタル酸クロライド0.1モルを加え4時間攪拌する。反応終了後水中に投入し反応物を析出させる。エタノールより再結晶させて目的のジ

【0038】レジスト液の調整

上記実施例1で合成した高分子化合物7gと、ジ-t-ブチルテレフタレート3gと、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート0.3gをシクロヘキサノン25gに溶解し、0.2ミクロンのフィルターを用いて濾過して、レジスト溶液を作製した。

【0039】このレジスト溶液をシリコンウエハー上に塗布し、80℃10分間オープン中でプレキュアーし0.9ミクロンのフィルムを得た。このウエハーを室温下に

冷却し、マスクを通して250nmのDeepUV光を照射した。照射後、110℃のホットプレートで2分間加熱を行い、室温にもどしてから、2%テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド水溶液に2分間浸漬し現像を行った。この一連の操作で、0.35ミクロンのラインアンドスペースを有する良好なパターンが得られた。

【0040】実施例11~25

次表3に示す化合物(a), (b)及び(c)の組合せにより、実施例1と同様にしてレジスト液を調製した。そして実施例1と同様の操作により1.0~0.85ミクロンのフィルムを作製し、同様のパターンの形成を行った。同様にパターンの評価を行ったところ表4に示したように、高感度であり、即ち0.2~0.4ミクロンの形状の良好なパターンが得られた。

【0041】

【表3】

| 実施例 | 高分子化合物 (a) |    | 化合物 (c)                      | 化合物 (b) |       |      |
|-----|------------|----|------------------------------|---------|-------|------|
| 1 1 | PVMB-20    | 5g | ジ-ブチルテレフタレート                 | 5g      | TPSFA | 0.2g |
| 1 2 | "          | 6g | "                            | 4g      | "     | 0.2g |
| 1 3 | "          | 7g | "                            | 3g      | "     | 0.2g |
| 1 4 | "          | 8g | "                            | 2g      | "     | 0.2g |
| 1 5 | "          | 7g | "                            | 3g      | PTNMT | 0.3g |
| 1 6 | PVMB-10    | 7g | "                            | 3g      | DITFB | 0.3g |
| 1 7 | PVMB-25    | 7g | "                            | 3g      | "     | 0.2g |
| 1 8 | PVMB-30    | 7g | "                            | 3g      | "     | 0.3g |
| 1 9 | PVMB-35    | 7g | "                            | 3g      | "     | 0.3g |
| 2 0 | PVMA-25    | 7g | "                            | 3g      | "     | 0.3g |
| 2 1 | "          | 7g | トリ t-アミルトリベンゾエート             | 3g      | TPSFA | 0.3g |
| 2 2 | "          | 7g | ジ-アミルオキシカウボニル<br>ジフェニルプロパネート | 3g      | "     | 0.3g |
| 2 3 | "          | 7g | トリ t-ブトキシカルボニル<br>プロピリシネート   | 3g      | "     | 0.3g |
| 2 4 | "          | 7g | ジアセトキシシムイソフタレート              | 3g      | "     | 0.3g |
| 2 5 | MVMB-20    | 7g | ジ-ブチルテレフタレート                 | 3g      | "     | 0.3g |

PVMB-10 : p-ビニルフェノール0.9モルとt-ブチルメタクリレート0.1モルとの共重合体

PVMB-20 : p-ビニルフェノール0.8モルとt-ブチルメタクリレート0.2モルとの共重合体

PVMB-25 : p-ビニルフェノール0.75モルとt-ブチルメタクリレート0.25モルとの共重合体

PVMB-30 : p-ビニルフェノール0.7モルとt-ブチルメタクリレート0.3モルとの共重合体

PVMB-35 : p-ビニルフェノール0.65モルとt-ブチルメタクリレート0.35モルとの共重合体

PVMA-25 : p-ビニルフェノール0.75モルとt-アミルメタクリレート0.25モルとの共重合体

MVMB-20 : p-ビニル $\alpha$ -メチルフェノール0.8モルとt-ブチルメタクリレート0.2モルとの共重合体

TPSFA: トリフェニルメタニウムヘキサフルオロアンチモネート

PTNMT: 2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)トリアジン

DITFB: ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート



| 実施例   | 感 度                  | 解像度    |
|-------|----------------------|--------|
| 1 1   | 4 mJ/cm <sup>2</sup> | 0.35um |
| 1 2   | 6 mJ/cm <sup>2</sup> | 0.35um |
| 1 3   | 5 mJ/cm <sup>2</sup> | 0.30um |
| 1 4   | 8 mJ/cm <sup>2</sup> | 0.35um |
| 1 5 * | 2 uC/cm <sup>2</sup> | 0.20um |
| 1 6   | 15mJ/cm <sup>2</sup> | 0.40um |
| 1 7   | 12mJ/cm <sup>2</sup> | 0.30um |
| 1 8   | 12mJ/cm <sup>2</sup> | 0.30um |
| 1 9   | 14mJ/cm <sup>2</sup> | 0.35um |
| 2 0   | 13mJ/cm <sup>2</sup> | 0.35um |
| 2 1   | 9 mJ/cm <sup>2</sup> | 0.35um |
| 2 2   | 7 mJ/cm <sup>2</sup> | 0.35um |
| 2 3   | 8 mJ/cm <sup>2</sup> | 0.35um |
| 2 4   | 5 mJ/cm <sup>2</sup> | 0.35um |
| 2 5   | 7 mJ/cm <sup>2</sup> | 0.40um |

\*実施例15は0.5 ミクロンのフィルムを作製し、電子線露光で評価を行った。

【0043】

【発明の効果】本発明のパターン形成材料は、そのパターン形成に際しての放射線露光時、その露光部においていづれも酸または塩基が発生する。そしてその酸または\*

\*塩基の作用で、上記詳述したように露光部と未露光部での溶解度差を大幅に向上させることができ、高解像度のパターン形成が可能となる効果を奏し、上記の問題を解決し得る。

【手続補正書】

【提出日】平成4年7月8日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

※【0020】次に本発明で用いられる酸または塩基により分解してアルカリ可溶性になる化合物(c)としては、化5で示されるエステル化合物、

【化5】

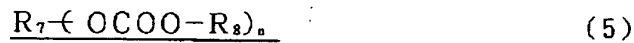
※



(式中、R<sub>5</sub>はn個のアルキル基、アリール基を示し、R<sub>6</sub>はt-ブチル基、t-アミル基、1, 1, 1-(トリエチル)メチル基、フェニル基、ベンジル基、αメチルベンジル基、α, α'ジメチルベンジル基等を示し、nは1~4の整数を示し、Xは-COO-、-SO<sub>2</sub>-のいずれかを示す。)

または、化6で示されるカルボネート化合物、

【化6】



(式中、 $\text{R}_7$  は $n$ 価のアリール基を示し、 $\text{R}_8$  は $t$ -ブチル基、 $t$ -アミル基、1, 1, 1-(トリエチル)メチル基、フェニル基、ベンジル基、 $\alpha$ メチルベンジル基、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ジメチルベンジル基等を示し、 $n$ は1~4の整数を示す。)

または、化7で示されるオキシムエステル化合物等を選択し得る。 \* 【化7】



(式中、 $\text{R}_9$  は $n$ 価のアルキル基またはアリール基を示し、 $\text{R}_{10}$ はアルキレン基を示し、 $n$ は1~4の整数を示す。)

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】また、化6で示されるカルボネート化合物は、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビフェノール、カテコール、フロログリシノール、ピロガロール、トリフェノキシメタン、トリフェノキシメチルエタンなどのフェノール化合物とジ- $t$ -ブチルジカルボネートと

を反応することで容易に合成することができる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】

【表3】

| 実施例 | 高分子化合物 (a) |    | 化合物 (c)                  |    | 化合物 (b) |      |
|-----|------------|----|--------------------------|----|---------|------|
| 1 1 | PVMB-20    | 5g | ジ-チルデラタレート               | 5g | TPSFA   | 0.2g |
| 1 2 | "          | 6g | "                        | 4g | "       | 0.2g |
| 1 3 | "          | 7g | "                        | 3g | "       | 0.2g |
| 1 4 | "          | 8g | "                        | 2g | "       | 0.2g |
| 1 5 | "          | 7g | "                        | 3g | PTNMT   | 0.3g |
| 1 6 | PVMB-10    | 7g | "                        | 3g | DITFB   | 0.3g |
| 1 7 | PVMB-25    | 7g | "                        | 3g | "       | 0.2g |
| 1 8 | PVMB-30    | 7g | "                        | 3g | "       | 0.3g |
| 1 9 | PVMB-35    | 7g | "                        | 3g | "       | 0.3g |
| 2 0 | PVMA-25    | 7g | "                        | 3g | "       | 0.3g |
| 2 1 | "          | 7g | トリ t-アミルベンゾート            | 3g | TPSFA   | 0.3g |
| 2 2 | "          | 7g | ジ-アミルキカルボニル<br>フェニルプロパート | 3g | "       | 0.3g |
| 2 3 | "          | 7g | トリ t-ブチカルボニル<br>プロキシネート  | 3g | "       | 0.3g |
| 2 4 | "          | 7g | ジ-トキシルイソフタレート            | 3g | "       | 0.3g |
| 2 5 | MVMB-20    | 7g | ジ-チルデラタレート               | 3g | "       | 0.3g |

PVMB-10 : p-ビニルフェニル0.9モルとt-チルデラタレート0.1モルとの共重合体

PVMB-20 : p-ビニルフェニル0.8モルとt-チルデラタレート0.2モルとの共重合体

PVMB-25 : p-ビニルフェニル0.75モルとt-チルデラタレート0.25モルとの共重合体

PVMB-30 : p-ビニルフェニル0.7モルとt-チルデラタレート0.3モルとの共重合体

PVMB-35 : p-ビニルフェニル0.65モルとt-チルデラタレート0.35モルとの共重合体

PVMA-25 : p-ビニルフェニル0.75モルとt-アミルデラタレート0.25モルとの共重合体

MVMB-20 : p-ビニル $\alpha$ -メチルフェニル0.8モルとt-チルデラタレート0.2モルとの共重合体

TPSFA: トリフェニルホウメチルヘキサフルオロアンチモネート

PTNMT: 2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)トリアジン

DITFB: ジフェニルジニウムテトラフルオロボレート

フロントページの続き

(72)発明者 堀辺 英夫

兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三  
菱電機株式会社材料デバイス研究所内

(72)発明者 肥塚 裕至

兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三  
菱電機株式会社材料デバイス研究所内